

絹の染色に関する研究（第16報）

—酸性染料による印度ムガー蚕糸の染色性について—

皆川 基・堀井智子・河野多美

Studies on the dyeing of Silk (Part XVI)

—The Dyeing of India Muga Silk with Acid Dyes—

MOTOI MINAGAWA, TOMOKO HORII and TAMI KONO

序 論

自然の美しさがそのまま生かされる絹織物は染織の美しさのほか種々の加工によってさらに磨かれた美しさも加わった多彩な外観特性や、柔かな独特の感触を中心とするすぐれた風合い特性を見事に調和させ、他繊維の製品には類をみない高級な雰囲気をもつ衣料として長い間、多くの人々によって賞用されてきた。また生糸の弾性・伸長的な性質や可塑性などを巧みに利用した絹織物は糸の太さ、撚りの強弱、織物組織、糸密度、目付けなどによって変化に富んだ数多くの製品が生産される特徴をもっている。

しかし最近の絹製品の需要は通産省繊維需給表によると、国民所得が急増した高度経済成長期には和服ブームによって何度が増加したが、第一次石油危機を境に低迷期に入っている。また国内の生産量は輸入品によって圧迫され、年々減り気味の傾向が示されている。

最近の繊維製品においては一般に高級品化とファッション化を伴って多様化する傾向や外観特性および風合い特性を重視する傾向や天然繊維を混用する合成繊維の複合素材が好まれる傾向などが多いので、絹はむしろ優位な立場におかれていると思われるが、生活様式、生活意識が大きく変っている現在、依然として生糸の9割を和服に向ける絹産業のあり方に遅れが目立っている。今後の絹産業のあり方については各方面で多角的に検討されているが、従来からの和服地中心の生産体制を維持するための消極的な操短対策や目先の需要に合わせた抜本的な対策や着物離れの対策などにとどまらず伝統的な技術を生かしながら現代的な感覚の洋服地などの新しい分野に対する研究開発とその総合的かつ積極的な対策も必要と思われる。

そこで本研究では光沢、風合い、耐久性、形態安定性

などに対してきわめてすぐれた性能をもち、また洋服地に適する性能をもつ印度ムガー蚕糸をとりあげ、その繊維の形態的ならびに化学的な構造特性を検討すると共に染色特性の異なる9種の酸性染料による印度ムガー蚕糸の染色性についても合わせ検討する。

材 料

繊維材料としては印度ムガー蚕糸をはじめ印度エリ蚕糸、印度タッサー蚕糸、日本柞蚕糸、日本天蚕糸などの5種の野蚕糸と日本家蚕糸との6種を使用した。

1) 印度ムガー蚕繭 (*Antheraea assama*)

印度ムガー蚕は印度アッサム地方に産する柞蚕の一種で落葉樹の葉を食して野生している。繭は淡黄褐色～金色を呈し、長さ4～5cm、直径2cm前後で長卵形を有している。Muga, MoongaまたはMounga silkとよばれる印度ムガー蚕糸は耐久性のすぐれた美しい光沢と独特の風合いをもつサリー (Sari) の原料として古くから知られている。¹⁾

2) 印度エリ蚕繭 (*Attacus ricini*)

印度エリ蚕は印度のアッサム地方の原産種でヒマの葉を食して野生している。繭は白色、黄色、褐色、笹色、桃色などの種々の色相を呈する。繭の大きさは長さ4～5cm、直径1～1.5cmで長楕円形を有している。Eri, EriaまたはEra silkなどとよばれる印度エリ蚕糸は spun silkとして使用されている。¹⁾

3) 印度タッサー蚕繭 (*Antheraea mylitta*)

印度タッサー蚕は印度地方の原産種で野生の落葉樹の葉を食して野生している。繭は灰色～淡褐色を呈し、長さ5cm、直径3cm前後で楕円形を有している。Tussah, Tasser, Tussas, TusserまたはTussore silkなどとよばれる印度タッサー蚕糸は Pongee, Shantungなどの原料として使用されている。¹⁾

4) 日本柞蚕繭 (*Antheraea pernyi*)

日本柞蚕は中国の原産種で日本では長野県、福島県、北海道地方などに多く産し、くり、とち、くぬぎ、かしわ、ふななどの葉を好んで食して野生している。繭は黄褐色を呈し、長さ4~5cm、直径2~3cmで長卵形を有している。日本柞蚕糸は光沢が比較的少なく、家蚕糸との交織織物に使用されている¹⁾。

5) 日本天蚕繭 (*Antheraea yamamai*)

日本天蚕は長野県、茨城県、広島県をはじめ各地で産し、かし、なら、くぬぎ、かしわ、くりなどの葉を好んで食し野生している。繭は帯緑色を呈し、長さ4~5.5cm、直径2~3cmで楕円形を有している。日本天蚕糸は特有の光沢と大きな強度が利用され、家蚕糸との交織織物として使用されている¹⁾。

6) 日本家蚕繭 (*Bombyx mori*)

家蚕は日本種、中国種および欧州種の3種に大別され、一般に原種で用いられる場合は少なく、これらの一代交雑種として用いられている。品種により繭の大きさ、形状(球形、卵形、楕円形、紡錘形、俵形など)および色相(白色、黄色、肉色、桃色、黄緑色、金黄色、銚色など)に相違がみられる。本実験では日122号×支122号標準繭糸を使用した¹⁾。

染料としては染色特性の異なる下記の9種類の酸性染料を使用した。

1) Kiton Ponceau 2 R (C.I. Acid Red 26)

極大波長510nm, 分子量480のモノアゾ系染料

2) Coomassie Navy Blue 2 RN (C.I. Acid Blue 113)

極大波長570nm, 分子量681のジスアゾ系染料

3) Eriodin Fast Green GL (C.I. Acid Green 25)

極大波長640nm, 分子量622のアントラキノン系染料

4) Erio Violet 6 BN (C.I. Acid Violet 15)

極大波長615nm, 分子量659のトリアリルメタン系染料

5) Erythrosine (C.I. Acid Red 51)

極大波長520nm, 分子量880のキサンテン系染料

6) Coomassie Blue BIS (C.I. Acid Blue 59)

極大波長575nm, 分子量670のアジン系染料

7) Quinoline Yellow 4 G (C.I. Acid Yellow 3)

極大波長415nm, 分子量479のキノリン系染料

8) Lissamine Fast Yellow AES (C.I. Acid Orange 3)

極大波長375nm, 分子量452のニトロ系染料

9) Naphthol Green BN (C.I. Acid Green 1)

極大波長715nm, 分子量878のニトロ系染料

実 験 方 法

I. 走査電子顕微鏡による繊維の表面ならびに断面の観察²⁾

日本電子製JEM100B—ASID型走査電子顕微鏡を用い、オスミウム酸で固定処理した繊維を銀接着剤により支持台に固定し、Au-sputter coatingを行ったのち、加速電圧5~10KV, 70~100μAで繊維の表面ならびに断面を観察した。

また繊維の崩壊試料によるフィブリル構造の観察では蒸留水に分散させた試料を支持台にのせ、クロムシャドーを施したのち、透過型電子顕微鏡で観察した。

II. 印度ムガー蚕糸の精練方法^{3,4)}

試料に対して50倍量の精練液(セッケン5g, メタケイ酸ナトリウム3g, 炭酸ナトリウム1g/l)を用い、95±2℃で60分間予備精練を行ないのち、試料に対して50倍量のアルカリ性プロテアーゼ溶液(75000PU/gのアルカリ性細菌プロテアーゼ2g, りん酸—2—ナトリウム1g/l)を用い、50~65℃で120分間浸せきし、さらに同一組成の予備精練の新液を用いて95±2℃で60分間仕上げ精練を行った。精練後、70℃, 40℃, 常温の蒸留水で順次水洗を行ない、さらに試料に残存するセッケン分を除去するために試料に対して50倍量の炭酸ナトリウム溶液(0.5g/l)により40℃, 30分間浸せき処理したのち、40℃, 常温の蒸留水で順次水洗し乾燥した。

III. 繊維のX線回折法^{5,6)}

理学電気社製のX線発生装置を用い、下記に示す条件によって家蚕ならびに野蚕フィブロインの繊維写真を撮影した。

X線の波長: 1.5418Å

対陰極: 銅(ニッケルフィルター使用)

カメラ半径: 44.0mm (試料繊維とX線フィルム間の距離)

撮影時間: 20時間

電圧: 30KV

電流: 10mA

X線フィルム: 富士フィルム社製

X線の回折については結晶中の原子の2次元的な点列面とX線の入射角の余角との間には

$$2d \sin \theta = \lambda \quad \text{"Braggの条件式"} \cdots (1)$$

d: 原子網面間隔 (Å)

θ: X線の入射角の余角 (ブラッグ角)

λ: X線の波長

が見出され、平板状フィルムによる影響においても幾何

学的に

$$2 R \tan \theta_i = L_j \cdots \cdots (2)$$

の関係が成り立つ。

L_j : 各回折線の直径 (mm)

R : カメラ半径

(2)より一つの試料について、多数のブラッグ角 θ 、面間隔 d の値および反射強度を求め結晶性の程度の目安とした。

IV. X線による繊維の結晶化度の測定^{5,6)}

東京芝浦電気製の回折用X線発生装置ADG型、理学電機製の計数記録装置トランジスター式自己記録装置、同社製のゴニオメーターおよび比例計数管の検出器を用い、下記に示す条件によって家蚕糸、印度ムガー蚕糸、日本柞蚕糸および印度タッサー蚕糸の結晶化度の相対値を測定した。

X線の波長: 1.658 Å

対陰極: ニッケル (コバルトフィルター使用)

カウンター走査速度: $1^\circ / \text{min.}$

チャート走査速度: $1 \text{ cm} / \text{min.}$

Time Constant: 4

スケール: 250 c.p.s

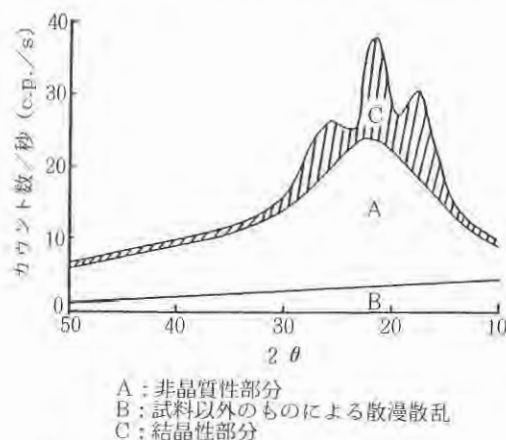
スリット: 第1 なし 第2 $DS 1^\circ$

第3 0.15 mm 第4 $SS 1^\circ$

電圧: 35KV

電流: 10mA

高分子物質の結晶化度は通常クリスタリット (微結晶、結晶部分) の全質量の試料全体に対する百分率で表わされる。X線フィルムより結晶構造の違いがみられる家蚕フィブロイン繊維、印度ムガー蚕フィブロイン繊維、日本柞蚕フィブロイン繊維および印度タッサー蚕フィブロ



図一 印度ムガー蚕糸の結晶化度を示す曲線

イン繊維を細かくカッターで切断して全体として特定方向に向かないように集めて試料台に固定し、ディフラクトメーターで透過法により 2θ が $10 \sim 50^\circ$ までの回折強度を測定した。非晶質強度曲線を下記の図一1のように仮定しブランクテストを行い、試料以外のものによる散乱強度を求めて強度曲線の補正を行い、下記の式により結晶化度相対値を求めた。

$$\text{結晶化度相対値 (\%)} = C \times 100 / (A + B)$$

A : 非晶質性部分 (cm)

B : 試料以外のものによる散漫散乱 (cm)

C : 結晶性部分 (cm)

V. 染色ならびに脱着方法⁴⁾

染色は Taiyo Incubator M-1 型 (振盪回数 100 ± 2 回/分) を用い、下記に示す条件で行った。

<酸性染色>

染料: 1% (o.w.f)

酢酸: $\pm 3\%$ (o.w.f) または pH 3, 4, 6 の Clark-Lubs の緩衝液使用

染色温度: $85 \pm 2^\circ \text{C}$

染色時間: 120 分間

液比: 1 : 100

<脱着方法>

液比: 1 : 100 (蒸留水)

脱着温度: $85 \pm 2^\circ \text{C}$

脱着時間: 120 分間

VI. 染色量ならびに脱着量の測定

Digital Spectrophotometer 102 型を用い、使用染料の極大波長を求め、各濃度における検量線を描き残液比色法により染色前・後の吸光度を測定し、1g 繊維当りの染色量 (mg) を次式により算出した。

$$\text{染色量 (mg/g 繊維)} = C (D_1 - D_2) / D_1 W$$

D_1 : 染色前の染液の吸光度

D_2 : 染色後の残液の吸光度

C : 染液中の染料の量 (mg)

W : 試料の重量 (g)

また同様に染色した絹糸からの染料の脱着は繊維 1g 当りの脱着量として次式により求めた。

$$\text{脱着量 (mg/g 繊維)} = CD_3 / D_1 W$$

D_3 : 脱着後の残液の吸光度

実験結果およびその考察

I. 印度ムガー蚕フィブロイン繊維の形態的構造特性について

印度ムガー蚕繭のセリシンの被覆状態は写真一1に示すように繭層部位によってかなり異なるが、最外層部位 (繭の表面部) ではセリシンが塊状で不均一に分布して

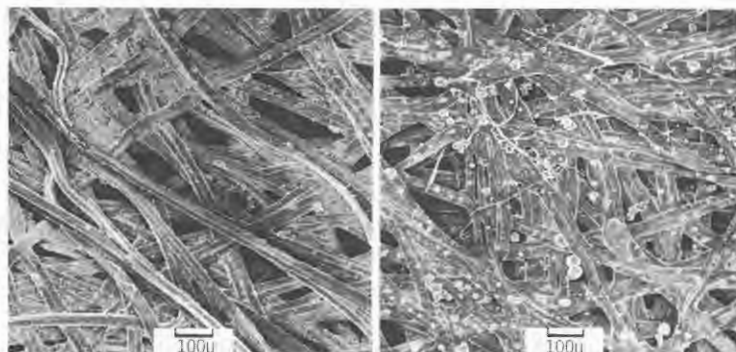


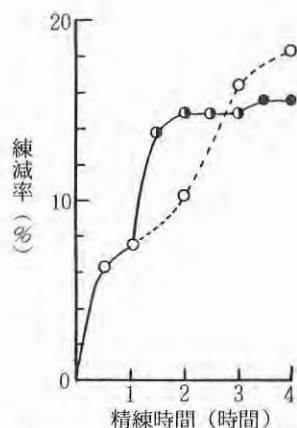
写真-1 印度ムガー蚕繭の繭層繊維の構造
(走査電子顕微鏡)

いる場合が多く、外層部位、中層部位、内層部位の順に少なくなり、単繊維間や繊維と繊維との交叉部に不均一に付着している状態が観察される。^{1,7)}

印度ムガー蚕繭は一般に家蚕繭に比し、セリシンが少ないが、多量の2次的成分(石灰分、タンニン分、樹脂分などの不純物)を含有しているためにセリシンがアルカリ液に溶解しにくく従来のセッケン・ソーダ法では繊維の損傷を考慮すると精練がきわめてむずかしい。そこで従来からのセッケン・ソーダ法とアルカリ性プロテアーゼによる酵素精練法とを組み合わせることで印度ムガー蚕糸を規定条件下で精練し、酵素処理が精練効果におよぼす影響についてみると、図-2のように、従来からのセッケン・ソーダ法による精練では3時間の高温処理ですでに過精練になる傾向が認められるが、セッケン・ソーダ精

練を1時間で酵素処理に切換えアルカリ液に溶解しにくいセリシンを *Bacillus subtilis* Carlsberg を産生菌とする基質特異性の広いアルカリ性細菌プロテアーゼで充分に加水分解し、最後に酵素処理で加水分解され低分子化されたセリシンおよび繊維に付着している酵素などを完全に、しかも均一に除去する仕上げ処理を行うと容易に適精練が得られる。⁸⁾

セリシンを完全に取除いた印度ムガー蚕フィブロイン繊維の表面には写真-2に示すように、小波状の網目構造と繊維の長さの方向に配向した比較的深い溝状構造とが認められる。また印度ムガー蚕フィブロイン繊維では



- : セッケン・ソーダ法による予備処理 ($95 \pm 2^\circ\text{C}$)
- : アルカリ性プロテアーゼによる酵素処理 ($65 \pm 2^\circ\text{C}$)
- : セッケン・ソーダ法による仕上げ処理 ($95 \pm 2^\circ\text{C}$)

図-2 アルカリ性プロテアーゼによる印度ムガー蚕糸の精練

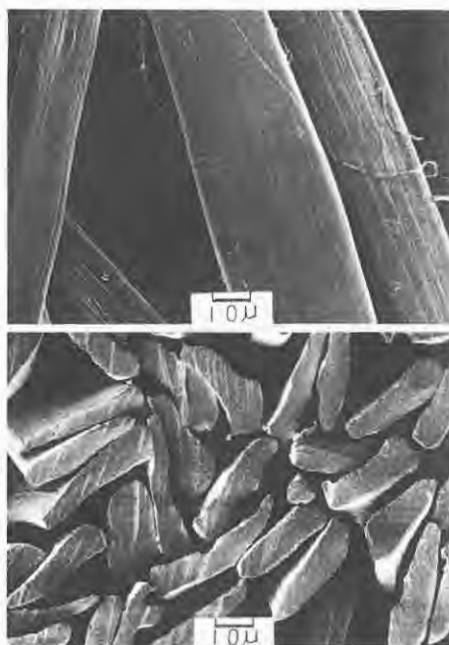
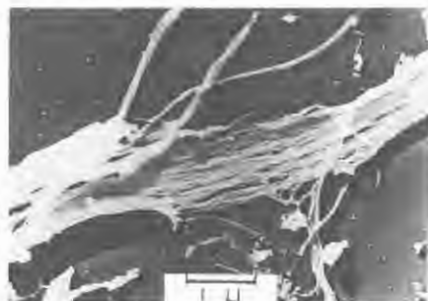


写真-2 印度ムガー蚕フィブロイン繊維の表面(上)、
ならびに断面下構造(走査電子顕微鏡)

家蚕フィブロイン繊維とは異なり、繊維の横断面の形態は細長く、きわめて扁平な形状を示している。

またセリシンを完全に除去した印度ムガー蚕フィブロイン繊維を1N水酸化ナトリウム溶液で30℃、60分間処理し崩壊させた試料を電子顕微鏡下で観察すると、写真—3に示すように、径0.2～0.4 μ 、径400～600Åおよび100～150Åのフィブリルと幅0.8～1.0 μ の帯状の扁平なフィブリルとが観察され、天然繊維特有のきわめて複雑なフィブリル構造を示すことが認められる。^{1,7)}



写真—3 印度ムガー蚕フィブロイン繊維のフィブリル構造 Cr-shadowing, 電子顕微鏡

Ⅱ. 野蚕ならびに家蚕フィブロイン繊維の構造特性について

印度ムガー蚕糸を構成するセリシンならびにフィブロインの2種のたん白質のアミノ酸組成についてみると、表—1～4のように、印度ムガー蚕フィブロイン繊維の周囲を不均一に被覆している膠状のセリシンではセリン、スレオニンなどのオキシアミノ酸が著しく多く、ついでアスパラギン酸、グルタミン酸などの酸性アミノ酸が比較的多い。また印度ムガー蚕セリシンはセリンに対するスレオニンの含有量が多く野蚕セリシン特有の構造特性を示すことが認められる。

一方、印度ムガー蚕フィブロインのアミノ酸組成についてみると、家蚕フィブロインとは大きく異なり、アラニンが全体の約半分近くを占めグリシンよりも多く、アスパラギン酸などの酸性アミノ酸やアルギニンなどの塩基性アミノ酸が比較的多く含まれ、またオキシアミノ酸量は一般に家蚕フィブロインに比しわずかに少なくなるが、全体としては中性アミノ酸に対して極性基を側鎖にもつアミノ酸量が増大する傾向が認められる。

印度ムガー蚕フィブロインのペプチド鎖の主要構造は本質的にはpoly-L-alanineにほぼ等しく、-A-A-A-A-を示すものと考えられ、近似的にはグリシンが一つおきに入った-G-A-G-A-を主要構造とする家蚕フィブロインとは大きく異っている。なおGはグリ

表—1. 印度ムガー蚕および日本家蚕セリシンのアミノ酸組成（たん白質100g中のアミノ酸g数）

アミノ酸		印度ムガー蚕セリシン	日本家蚕セリシン
中性アミノ酸	Glycine	9.50	8.66
	Alanine	1.81	3.51
	Valine	2.73	3.14
	Leucine	1.46	1.02
	Isoleucine	1.99	0.77
	Proline	0.45	0.66
	Phenylalanine	2.16	0.50
酸性アミノ酸	Aspartic acid	13.47	17.03
	Glutamic acid	9.68	7.46
塩基性アミノ酸	Arginine	3.63	6.07
	Histidine	3.82	1.88
性アミノ酸	Lysine	3.51	4.95
オキシアミノ酸	Serine	21.61	27.32
	Threonine	17.24	7.48
	Tyrosine	6.79	4.43
含硫アミノ酸	Methionine	0.29	—
	Cystine	0.24	0.20
Total		100.38	95.08

表—2. アミノ酸群の分布(%)

蚕品種 アミノ酸群	印度ムガー蚕セリシン	日本家蚕セリシン
中性アミノ酸	20.02	19.20
酸性アミノ酸	23.06	25.76
塩基性アミノ酸	10.92	13.57
オキシアミノ酸	45.47	41.26
含硫アミノ酸	0.53	0.21

シン、Aはアラニンを示し、家蚕フィブロインにおけるAはセリンに置換えられる場合もあり、印度ムガー蚕フィブロインではごくわずかにセリンおよびグリシン残基が含まれる場合もある⁹⁾。

つきに各繊維中のアミノ酸群の分布についてみると、表—5のように、家蚕および印度エリ蚕フィブロイン繊維では他繊維に比し、中性アミノ酸の含有量が多く、また印度ムガー蚕、日本柞蚕、日本天蚕および印度タッサー蚕などの野蚕フィブロイン繊維では極性基を側鎖にもつ

表—3. 印度ムガー蚕および日本家蚕フィブロインのアミノ酸組成(たん白質 100g 中のアミノ酸 g 数)

アミノ酸		印度ムガー蚕 フィブロイン	日本家蚕 フィブロイン
中性 アミノ酸	Glycine	22.91	41.25
	Alanine	46.26	28.87
	Valine	0.42	2.63
	Leucine	0.61	0.32
	Isoleucine	0.86	0.44
	Proline	0.20	—
	Phenylalanine	0.20	0.58
酸性 アミノ酸	Aspartic acid	6.07	0.76
	Glutamic acid	0.88	0.69
	Arginine	6.21	0.86
	Histidine	0.50	—
	Lysine	0.44	0.17
	Serine	12.90	13.22
	Threonine	1.25	0.81
塩基性 アミノ酸	Tyrosine	8.62	10.96
	Methionine	—	—
	Cystine	—	—
Total		108.33	101.56

表—4. アミノ酸群の分布(%)

蚕品種 アミノ酸群	印度ムガー蚕 フィブロイン	日本家蚕 フィブロイン
中性アミノ酸	65.97	72.95
酸性アミノ酸	6.42	1.43
塩基性アミノ酸	6.60	1.01
オキシアミノ酸	21.01	24.61

表—5. 各種繊維中のアミノ酸群の分布

蚕品種	アミノ酸群				全極性アミノ酸 (%)
	中性アミノ酸 (%)	極性基を側鎖にもつ全アミノ酸(%) 酸性アミノ酸	塩基性アミノ酸 (リジン)	オキシアミノ酸	
日本家蚕フィブロイン	72.95	1.43	1.01 (0.17)	24.61	27.05
印度エリ蚕フィブロイン	72.75	5.56	4.53 (0.18)	17.16	27.25
印度ムガー蚕フィブロイン	65.97	6.42	6.60 (0.37)	21.01	34.03
日本柞蚕フィブロイン	67.51	6.95	6.21 (0.17)	19.32	32.49
日本天蚕フィブロイン	66.86	6.83	7.62 (0.37)	18.69	33.14
印度タッサー蚕フィブロイン	67.60	6.66	6.02 (0.50)	19.72	32.40

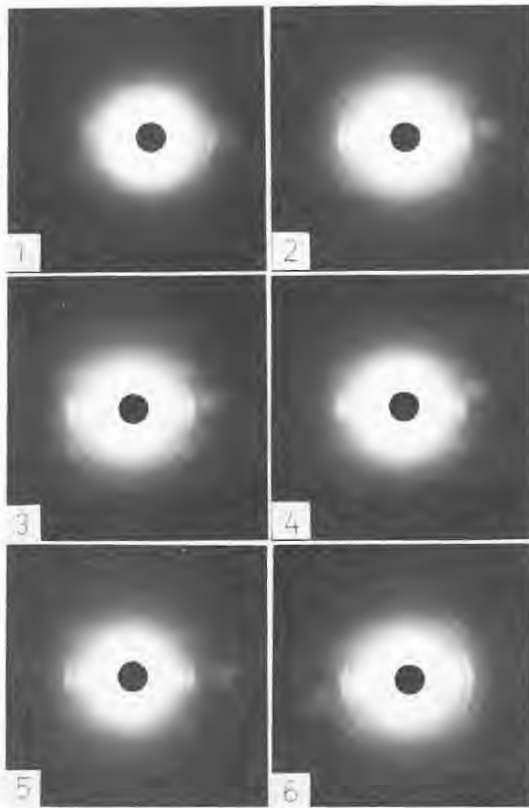
アミノ酸の含有量が多くなる特徴が認められる。^{3,4)}

またフィブロイン繊維の結晶領域を構成するグリシン、アラニン、セリンなどのアミノ酸含有量に対する非結晶領域に存在するバルキーなチロシン含有量の割合についてみると、表—6のように、家蚕および印度エリ蚕フィブロインでは印度ムガー蚕、日本柞蚕、日本天蚕および印度タッサー蚕などの野蚕フィブロイン繊維に比し、結晶領域量が少ないものと考えられる。

一方、各種フィブロイン繊維のX線回折図を示すと、写真—4のように、赤道線およびその両側の双曲線上にならんだ数個の層線上に存在する多くの干渉点が認められる。家蚕フィブロイン繊維は斜方晶系に属する単位胞で表わされ、単斜晶系に属する単位胞で表わされる野蚕フィブロイン繊維とは異なる結晶構造にあることが認められるが、野蚕フィブロイン繊維の大部分は同一構造を

表—6. 家蚕ならびに野蚕フィブロイン繊維の結晶性領域・非結晶領域に含まれる主要アミノ酸量とその量化

蚕品種	Gly, Ala, Ser Total	Tyrosin Total	Gly, Ala, Ser Tyr
日本家蚕フィブロイン	82.06	10.79	7.60
印度エリ蚕フィブロイン	77.30	9.80	7.89
印度ムガー蚕フィブロイン	75.76	7.96	9.52
日本柞蚕フィブロイン	76.02	7.60	10.00
日本天蚕フィブロイン	74.69	7.64	9.78
印度タッサー蚕フィブロイン	76.19	7.91	9.63



- 1) 家蚕フィブロイン繊維
- 2) 印度エリ蚕フィブロイン繊維
- 3) 印度ムガー蚕フィブロイン繊維
- 4) 日本柞蚕フィブロイン繊維
- 5) 日本天蚕フィブロイン繊維
- 6) 印度タッサ蚕フィブロイン繊維

写真-4. 家蚕ならびに野蚕フィブロイン繊維のX線回折写真

示すものと思われる。繊維のX線図における主な差異は赤道上の干渉の強度の点だけで、野蚕フィブロイン繊維ではアラニン残基がUnit cellを決定し、その他のアミノ酸基が反射の強度に関係していると考えられる（表-7, 8）。

本X線図からごく定性的に結晶性の良否を示すならばその順位は下記ようになる。

日本家蚕フィブロイン繊維<印度エリ蚕フィブロイン繊維<日本柞蚕, 印度ムガー蚕, 日本天蚕および印度タッサ蚕フィブロイン繊維

なお日本柞蚕, 印度ムガー蚕および日本天蚕フィブロイン繊維では構造的によく似ており、印度タッサ蚕フィ

表-7. X線回折による印度ムガー蚕糸の反射強度
面間隔 d およびブラッグ角 θ

No.	強度	2 L (mm)	$d(\text{\AA})$	対陰極:Cu		対陰極:Ni	
				$\theta(\text{deg})$	2θ	$\theta(\text{deg})$	2θ
0 1	S	26.0	5.40	8.2	16.4	8.9	17.7
0 2	S	32.0	4.48	9.8	19.7	10.7	21.4
0 3	W	58.0	2.72	16.6	33.3	17.8	35.6
1 1	M	32.5	4.41	10.0	20.0	10.9	21.7
1 2	M	39.0	3.74	11.9	23.8	12.8	25.7
2 0	W	41.5	3.57	12.3	24.5	13.5	26.9
2 1	M	50.5	3.01	14.8	29.6	16.0	32.0
3 0	W	72.5	2.28	19.7	39.3	21.4	42.7
4 0	W	83.0	2.13	21.2	42.4	23.0	45.9

表-8. X線回折による日本家蚕糸の反射強度
面間隔 d およびブラッグ角 θ

No.	強度	2 L (mm)	$d(\text{\AA})$	対陰極:Cu		対陰極:Ni	
				$\theta(\text{deg})$	2θ	$\theta(\text{deg})$	2θ
0 1	M	33.2	4.29	10.3	20.5	11.2	22.3
1 1	W	40.0	3.65	12.2	24.4	13.2	26.3

測定条件

X線の波長: 1.5418 \AA

対陰極: 銅

撮影時間: 20時間

電圧: 30KV

電流: 10mA

ブロイン繊維では少し配向が悪い傾向が認められる。日本家蚕フィブロイン繊維と印度ムガー蚕, 日本柞蚕および印度タッサ蚕などの野蚕フィブロイン繊維を用いて細かくカッターで切断した試料を作製し、試料台に固定しディフラクトメーターで透過法によって $10\sim 50^\circ$ までの回折強度を測定した。その結果、4種のフィブロイン繊維の相対値についてみると表-9のように、日本家蚕フィブロイン繊維の結晶化度相対値は30.2%で一般の野蚕フィブロイン繊維に比し、かなり低い結晶化度を示す。また野蚕フィブロイン繊維では印度ムガー蚕および日本柞蚕フィブロイン繊維の結晶化度相対値が47%とほぼ等しく、印度タッサ蚕フィブロイン繊維の結晶化度相対値が49.3%で少し高くなることが認められる。この結晶化度の数値は絶対値ではないが、結晶化度を比較検

表—9. X線による家蚕ならびに野蚕フィブロインの結晶化度相対値の測定

蚕 品 種	結晶化度の 相対値 (%)	結晶性部分 の面積 (cm ²)	曲線下の全 面積 (cm ²)
日 本 家 蚕 フィブロイン	30.2	33.0	109.2
印度ムガー蚕 フィブロイン	47.0	58.4	109.2
日 本 柞 蚕 フィブロイン	47.1	66.0	133.8
印度タッサー蚕 フィブロイン	49.3	62.6	132.9

測定の条件

X線の波長: 1.658Å

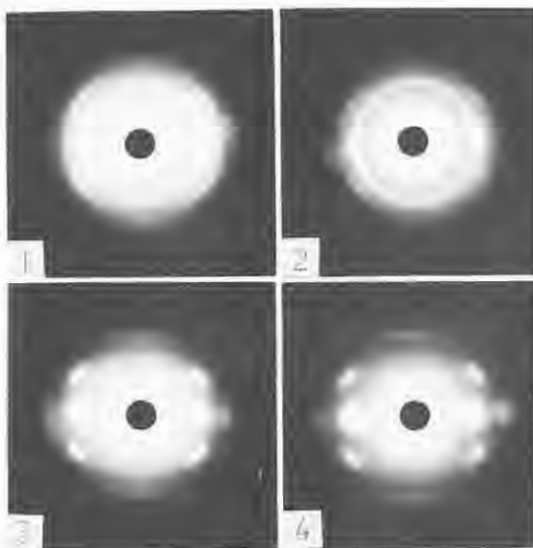
対 陰 極: ニッケル (コバルトフィルター使用)

スケール: 250ならびに500 (C.P.S)

2 θ : 10° ~ 50°

電 圧: 35KV

電 流: 10mA



- 1) 原長5cmの絹糸腺を3倍にした伸長したテグス
- 2) " 6倍 "
- 3) " 10倍 "
- 4) " 15倍 "

写真—5. 伸長倍率を異にするテグスのX線回折写真

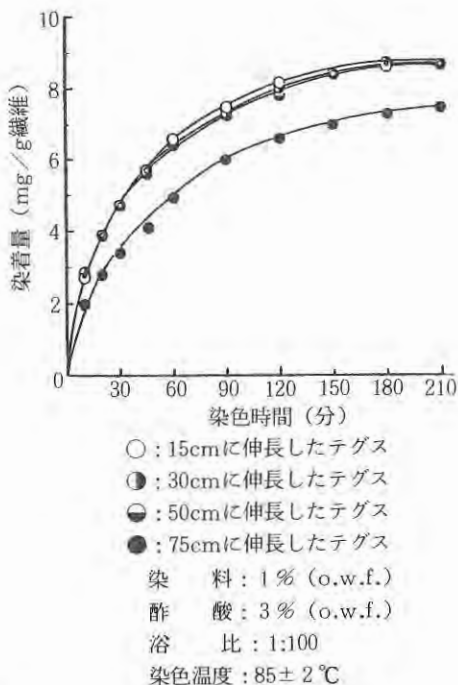
討する上できわめて有効と思われる。

Ⅲ. フィブロイン繊維の結晶領域量が染色性におよぼす影響について

まず絹糸腺内の液状フィブロイン (原長5cmの絹糸腺を使用) を用いて伸長割合の異なる4種の人為的なテグ

スを作製し、X線回折を行うと、写真—5のように、3倍 (15cm) に伸長した 繊維では分子が引き伸ばされた構造 (β 型) をとり、分子の配列状態はまだ低くみだれているが、6倍 (30cm) に伸長した繊維では干渉環上に干渉点が現われはじめ、引き伸ばされた形の分子の配向が多少増す傾向が認められる。また10倍 (50cm) 以上に伸長した繊維ではカイコによって吐糸されたフィブロイン繊維と類似のX線図を示し、数多くの干渉点がみられ、分子の配向が向上する状態が認められる。^{1,3)}

つぎにKiton Ponceau 2 RおよびEriosein Fast Green GLなどの2種の酸性染料を用い、伸長割合の異なる4種の人為的なテグスを酸性染色法による規定条件下で染色し、フィブロイン繊維の結晶性が染色性におよぼす影響についてみると、図—3, 4のように、Kiton Ponceau 2 Rなどの分子量が小さく、均染性のモノアゾ系染料では伸長割合を増して繊維の結晶領域量を増しても染色量にほとんど差異は認められずほぼ一定の値を示すが、15倍 (75cm) に伸長した結晶領域量の多いテグスでは3~10倍に伸長したテグスに比し、染色量がかなり低下する傾向が認められる。また伸長割合を増すと、脱着量はわずかながら減少するが、10倍以上に伸長した



図—3 モノアゾ系酸性染料による伸長の異なるテグスの染色性

—Kiton Ponceau 2 R—

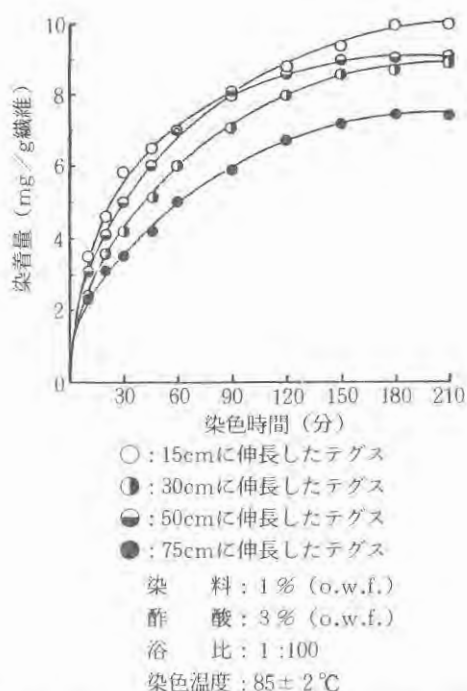


図-4 アントラキノン系酸性染料による伸長の異なるテグスの染色性

—Eriosis Fast Green GL—

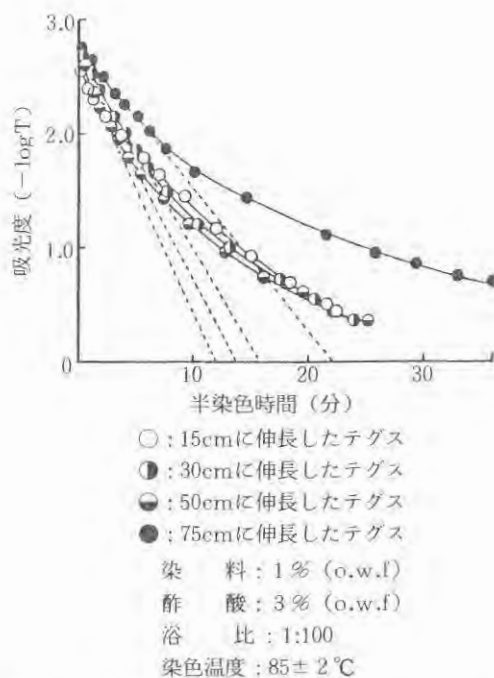


図-5 モノアゾ系染料による伸長の異なるテグスの半染色時間

—Kition Ponceau 2 R—

結晶領域量の多いテグスでは染料の脱落が少なくなりほぼ一定になる傾向がある。

またEriosis Fast Green GLなどの分子量が比較的大きく立体構造を有するアントラキノン系ミリング染料では高い染色量を示し、繊維の結晶領域量を増すと染色量が著しく低下する。またアントラキノン系染料で染色したテグスは繊維の結晶領域量に関係なく、いずれも低い脱着量を示す。

一方、染色量—染色時間曲線から半染色時間を求めると、図-5, 6のように、伸長割合を増してテグスの結晶領域量を増すと染色速度が低下する傾向が認められる。

このように結晶領域量の異なる同一化学的組成のテグスの染色においては伸長割合が増すとフィブリン分子の配向性が増して結晶領域量を増すため結晶微小間隙にとり込まれる染料の量が低下するものと思われる。染料アニオンの染色座席は主として非結晶領域のもつ内部表面に限定されるので、伸長による結晶領域量の変化が染色量を左右するものと考えられる。

IV. 酸性染料による印度ムガー蚕フィブリン繊維の染色性について

絹に対する酸性染料の染色の機構は主としてフィブリンたん白質のアミノ基への染料アニオンのイオン結合

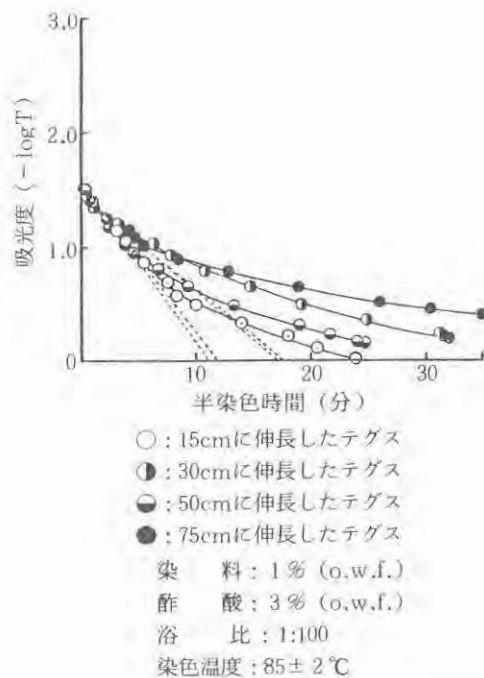
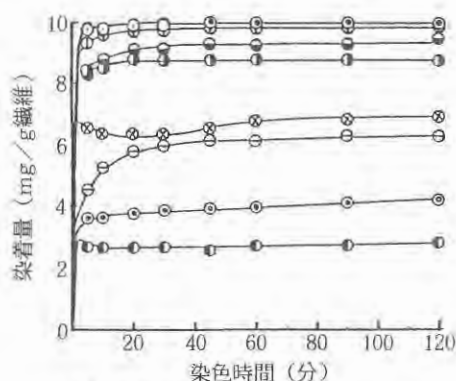


図-6 アントラキノン系染料による伸長の異なるテグスの半染色時間

—Eriosis Fast Green GL—

と考えられている。染料アニオンはイオン結合によってフィブリン繊維に結合するほか、水素結合ないし van der Waals 力などの結合力も同時に加わることが考えられており、この水素結合および van der Waals 力の強さは均染染料からミーリング染料、超ミーリング染料となるほど増加する。¹⁰⁾

まず染色特性の異なる Kiton Ponceau 2 R, Coomassie Navy Blue 2 RN, Eriosein Fast Green GL, Erio Violet 6 BN, Erythrosine B, Coomassie Blue BIS, Quinoline Yellow 4 G, Lissamine Fast Yellow AES および Naphthol Green BN などの 9 種の酸性染料を用い、印度ムガー蚕フィブリン繊維を規定条件下で染色し、染料の構造が染色性におよぼす影響についてみると、図一7のように、Coomassie Navy Blue 2 RN などのジスアゾ系染料、Coomassie Blue BIS などのアジン系染料、Erythrosine B などのキサントゲン系染料、Erio Violet 6 BN などのトリアリルメタン系染料および Eriosein Fast Green GL などのアントラキノン系染料などの 5 種のミーリング染料では高い染着量を示すことが認め



- : Kiton Ponceau 2 R
- : Coomassie Navy Blue 2 RN
- : Eriosein Fast Green GL
- : Erio Violet 6 BN
- : Erythrosine B
- : Coomassie Blue BIS
- : Quinoline Yellow 4 G
- ⊗ : Lissamine Fast Yellow AES
- : Naphthol Green BN

染料 : 1% (o.w.f.)

浴 比 : 1:100

染色温度 : 85 ± 2 °C

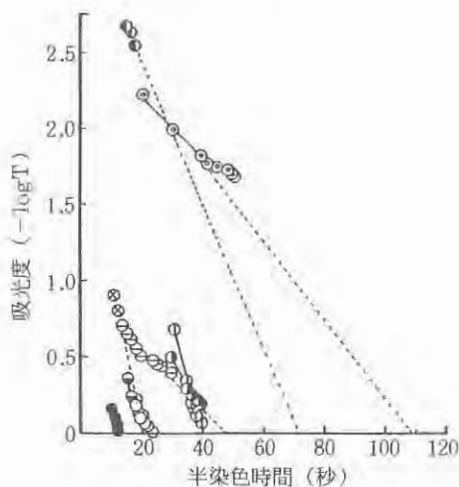
染浴 pH : 4

図一7 各種酸性染料による印度ムガー蚕糸の染色性

られるが、Quinoline Yellow 4 G などのキノリン系染料および Kiton Ponceau 2 R などのモノアゾ系染料では著しく低い染着量を示す傾向が認められる。

一方、染着量—染色時間曲線から半染色時間を求めると、図一8のように、Coomassie Blue BIS, Lissamine Fast Yellow AES, Erio Violet 6 BN および Coomassie Navy Blue 2 RN などの 4 種の染料では半染色時間 $t_{1/2}$ が小さく、したがって速い染色速度を示す傾向が認められる。

このように印度ムガー蚕フィブリン繊維の染色においては家蚕フィブリン繊維の場合と異なり、染料の構造によって染着量に著しい差異が認められる。印度ムガー蚕フィブリン繊維では染料アニオンの染着座席となる塩基性基をもつアルギニンなどの塩基性アミノ酸が多く含まれ、たん白質の化学構造からみると、家蚕フィブリン繊維より高い染着量を示すものと思われるが、印度ムガー蚕フィブリン繊維では繊維中に含まれる 2 次的



- : Kiton Ponceau 2 R
- : Coomassie Navy Blue 2 RN
- : Eriosein Fast Green GL
- : Erio Violet 6 BN
- : Erythrosine B
- : Coomassie Blue BIS
- : Quinoline Yellow 4 G
- ⊗ : Lissamine Fast Yellow AES
- : Naphthol Green BN

染料 : 1% (o.w.f.)

浴 比 : 1:100

染色温度 : 85 ± 2 °C

染浴 pH : 4

図一8 各種染料による印度ムガー蚕糸の半染色時間

成分や結晶領域量が多いため染料構造によっては繊維内部への染料の導入が妨げられて低い染色量を示すものと思われる。

つきに上記と同様に染色特性の異なる9種の酸性染料を用い、印度ムガー蚕フィブロイン繊維を規定条件下で染色し、染浴のpHが染色性におよぼす影響についてみると、図-9~17のように、Kiton Ponceau 2 R, Quinoline Yellow 4 GおよびNaphthol Green B Nなどによる染色においてはフィブロインたん白質の等電点 (pH5.0~5.2) 以下では高い染色量を示すが、染浴のpHがフィブロインたん白質の等電点以上では低い染色量を示し、中性〜アルカリ性領域では著しく低下することが認められる。一方、脱着量についてみると、染浴のpHがフィブロインたん白質の等電点以下ではきわめて少なく繊維に対して強固な染色が行われているが、等電点に近づくにつれて徐々に増大し、pH5以上の染浴で染色した繊維では染料の脱落が著しく多くなることが認められる。

またCoomassie Navy Blue 2 RNおよびCoomassie Blue BISなどによる染色においては高い染色量を示し、染浴のpHがフィブロインたん白質の等電点以上になると、徐々に染色量が低下する傾向が認められる。一方、脱着量についてみると、染浴のpHがフィブロイン

たん白質の等電点以下、特にpH4以下では染料の脱落がほとんど認められないが、pH7以上の染浴で染色した繊維では染料の脱落が著しく増大することが認められる。

またEriosin Fast Green GL, Erythrosin BおよびLissamine Fast Yellow AESなどによる染色においては上記ジスアゾ系染料およびアジン系染料と同様に染浴のpHがフィブロインたん白質の等電点以下、特にpH4以下では高い染色量を示し、染浴のpHが中性〜アルカリ性領域に移行するにつれて著しく染色量が低下する傾向が認められる。一方、脱着量についてみると、pH4以下では染料の脱落はほとんど認められないが、pH9以上の染浴で染色した繊維では染料の脱落が著しく増大することが認められる。

Erio Violet 6 BNによる染色においては他の染料と異なり、染浴のpHが7前後に染色量の極小値が認められ、酸性ならびにアルカリ性領域においていずれも高い染色量を示す。このような現象は本染料が塩基性型の酸性染料であり、染浴のpHが塩基性染料の最適染色pHの範囲まで移行するためにアルカリ性領域でも高い染色量を示すものと思われる。一方、脱着量についてみると、強固なイオン結合を主体とする染色が行われ、高い染色量を示す酸性ならびにアルカリ性領域の染色ではきわめ

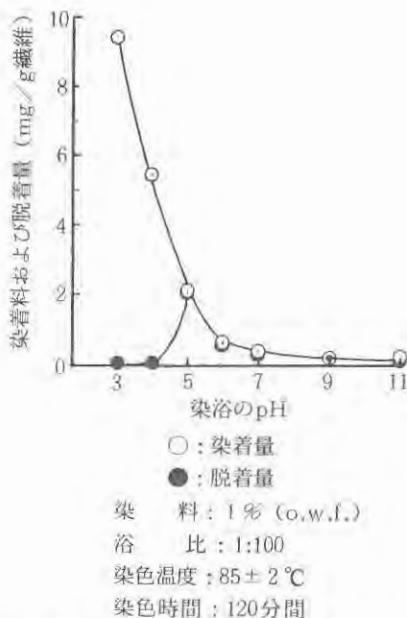


図-9 染浴のpHが印度ムガー蚕糸の染色性におよぼす影響

—Kiton Ponceau 2 R (モノアゾ系)—

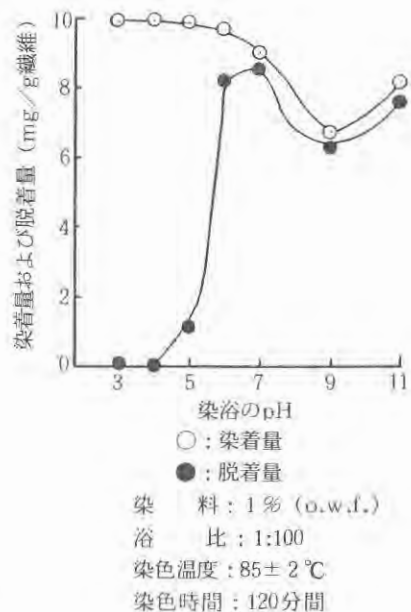


図-10 染浴のpHが印度ムガー蚕糸の染色性におよぼす影響

—Coomassie Navy Blue 2 RN (ジスアゾ系)—

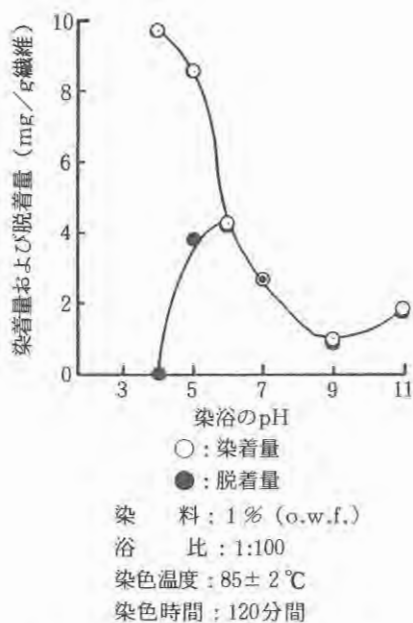


図-11 染浴のpHが印度ムガー蚕糸の染色性におよぼす影響

—Eriose Fast Green GL (アントラキノン系)—

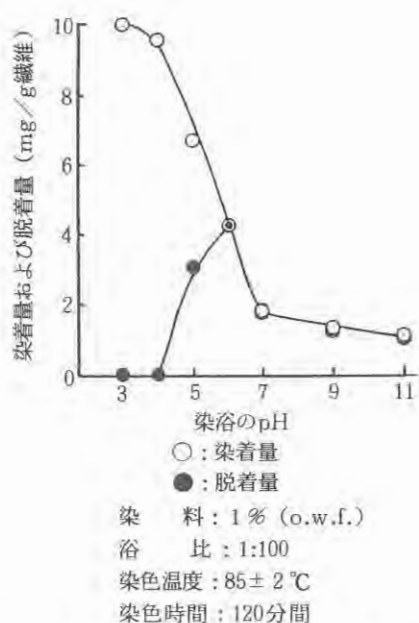


図-13 染浴のpHが印度ムガー蚕糸の染色性におよぼす影響

—Erythrosine B (キサンテン系)—

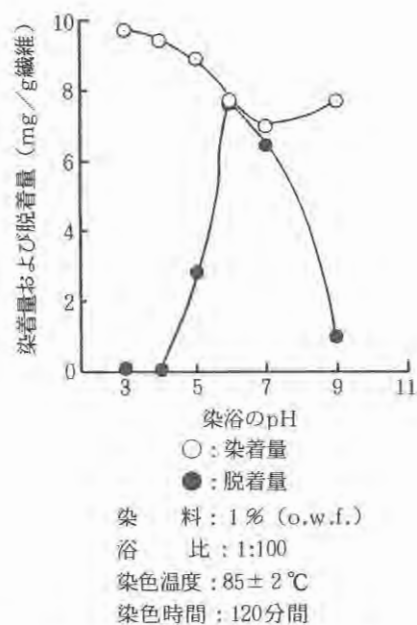


図-12 染浴のpHが印度ムガー蚕糸の染色性におよぼす影響

—Erio Violet 6 BN (トリアリルメタン系)—

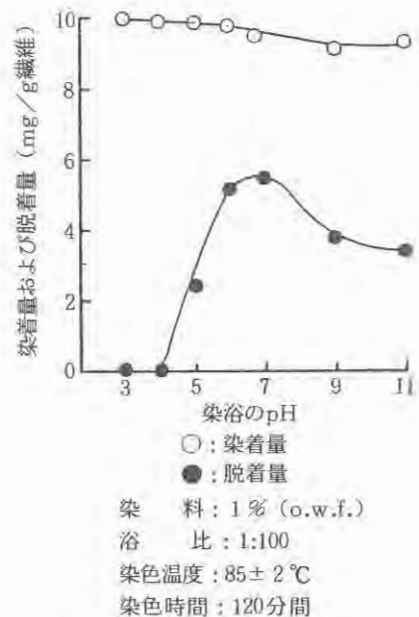
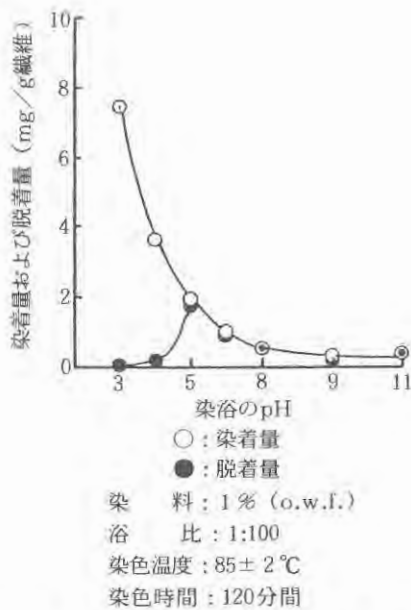


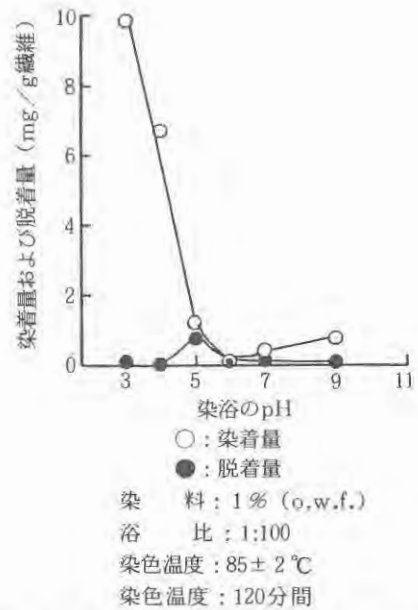
図-14 染浴のpHが印度ムガー蚕糸の染色性におよぼす影響

—Comassie Blue BIS (アジン系)—



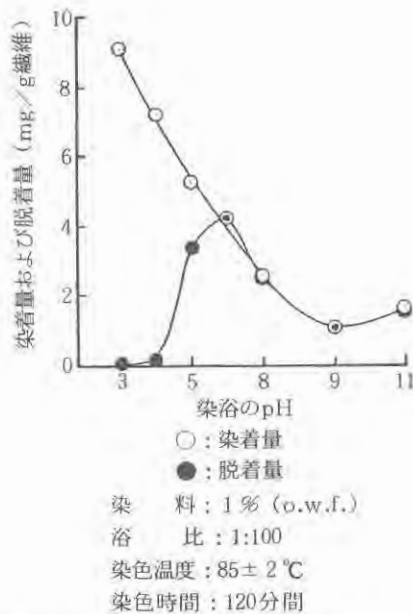
図—15 染浴のpHが印度ムガー蚕糸の染色性におよぼす影響

—Quinoline Yellow 4G (キノリン系) —



図—17 染浴のpHが印度ムガー蚕糸の染色性におよぼす影響

—Naphthol Green BN (ニトロソ系) —



図—16 染浴のpHが印度ムガー蚕糸の染色性におよぼす影響

—Lissamine Fast Yellow AES (ニトロ系) —

て低く、染料の脱落は少ないが、pH 6～7の染浴で染色した繊維では染料の脱落が著しく増大することが認められる。

したがって酸性染料による印度ムガー蚕フィブロイン繊維の染色においては染料構造によってかなりの差異が認められるが、強固なイオン結合を主体とする染色が行われるpH 3～4の染浴を用いることが適当と思われる。

以上のように酸性染料による印度ムガー蚕糸の染色においては繊維を構成しているフィブロインたん白質の分子構造やフィブロイン分子の集合に基づく配向の良否やフィブリル構造などの内部微細構造の蚕の大小や染料の構造特性や微小間隙へ入り込んで染色座席を占める染料分子の大きさならびに立体的な配列さらに石灰分、タンニン分、樹脂などの2次的成分なども染色を大きく支配し、一般に家蚕糸に比し低い染色性を示すので、染色性および染色堅ろう度をより高めるために染色条件に適した新しい染色助剤の検討が必要とされる。

総 括

染色特性の異なる9種類の酸性染料を用い、印度ムガー蚕糸および家蚕糸を染色し、染料の構造特性、染浴のpH、染色温度、染色時間および繊維の結晶領域量が染色性におよぼす影響について基礎的な研究を試みた。

1) 野蚕フィブロイン繊維は一般にアラニンの含有量がグリシンよりも多く、全体の約半分を占めるためpoly-L-alanineに類似の-A-A-A-A-(A: alanine)が主要構造と考えられる。したがって野蚕フィブロイン繊維は-G-A-G-A-(G: glycine)を主要構造とする家蚕フィブロイン繊維とは化学構造が大きく異っている。

2) フィブロイン繊維中のアミノ酸群の分布についてみると、印度ムガー蚕糸などの野蚕系では一般に家蚕系に比し、中性アミノ酸群が少なく、酸性および塩基性アミノ酸などの側鎖に極性基をもつアミノ酸群が多くなる特徴が認められる。また野蚕系では非結晶領域量を構成するチロシンなどのバルキーなアミノ酸の占める割合が少なくなる傾向が認められる。

3) 各種フィブロイン繊維のX線回折図についてみると、印度ムガー蚕糸などの野蚕フィブロイン繊維はいずれも単斜晶系に属する単位胞で表わされ、斜方晶系に属する単位胞で表わされる家蚕フィブロイン繊維とは異なる結晶構造にあることが認められる。なお結晶性の良否を定性的に示すと順位は次のようになる。印度タッサー蚕糸、日本天蚕糸、印度ムガー蚕糸>印度エリ蚕糸>日本家蚕糸

4) 伸長割合の異なる4種のテグス糸を用い、繊維の結晶領域量が酸性染料の染色性におよぼす影響についてみると、直線構造をもつ分子量の小さいモノアゾ系染料では15倍(原長5cmの絹糸線を使用して75cmにする)以上に伸長したテグス糸で、また立体構造をもつ分子量の大きいアントラキノン系染料では6倍(30cm)以上に伸

長したテグス糸でそれぞれ染着量および染色速度が大きく低下する。

5) 酸性染料による印度ムガー蚕糸の染色についてみると、ジスアゾ系染料、アジン系染料およびアントラキノン系染料では高い染着量を示すが、キノリン系染料およびモノアゾ系染料では著しく低い染着量を示す。

6) 酸性染料による印度ムガー蚕糸の染色においては一般に染浴pH3~4、染色温度60℃以上、15~30分間で高い染着量を示して一定の値に達し、脱着による染料の脱落が少なくなる傾向が認められる。

文 献

- 1) 皆川 基: 絹の科学(関西衣生活研究会)(1981)
 - 2) 皆川 基他: 繊維消費科学会誌, 19, 106(1978)
 - 3) 皆川 基: 大阪市立大学家政学部紀要, 19, 49(1971)
 - 4) 皆川 基他: 大阪市立大学家政学部紀要, 21, 27(1973)
 - 5) 樋口泰一: 化学技術誌, 33, 98(1967)
 - 6) 大津隆行, 木下雅悦: 高分子合成の実験法, 56, 435(1972)
 - 7) 皆川 基: 繊維学会誌, 16, 507(1960)
 - 8) 日本學術振興会染色加工第120委員会編: 新染色加工講座(共立出版) 5, 112(1972)
 - 9) 赤堀四郎・水島三一郎: 蛋白質化学(共立出版) 5, 347(1964)
 - 10) T.Vickerstaff: The Physical Chemistry of Dyeing, 344(1954)
- (昭和58年11月8日受理)

Summary

By using 9 different types of acid dyes, India Muga silk yarn and cultivated silk yarn were dyed and the structural characteristics of the dye, dye bath pH, dyeing temperature, dyeing time and the influence of the crystal region on dyeing was studied.

1) The content of alanine in wild silk yarn is greater than that of glycine, and is more than half the entire content, and therefore, its principal structure is -A-A-A-A-(A: alanine) which is similar to poly-L-alanine. Consequently the fibroin fiber of the wild silk yarn differs greatly from that of the cultivated silk yarn which has for its principal structure -G-A-G-A-(G: glycine).

2) As regards the distribution of amino acids in the fibroin fiber, the amount of neutral amino acids is smaller in India Muga silk yarn than in the cultivated silk yarn and the amino acids which have a polar base in the side chain becomes abundant. Also, in the wild silk yarn there is a tendency for the bulky amino acids like tyrosine which composes the amorphous region to occupy less space.

3) X-ray diffraction studies were made on various fibroin fibers and it was found that fibroin fibers of wild silk yarn, such as, India Muga silk yarn is of the monoclinical system and indicated by unit cell. This differed from the fibroin fibers of the cultivated silk yarn which belongs to the rhombic system. The order of the quality of the crystal is as

follows: India Tussah silk, Japan Yamamai silk, India Muga silk > India Eri silk > Japan Bombyx silk.

4) By using 4 different types of silkworm gut having different degrees of extension, the influence of crystal region of the fibers on the exhaustion of the acid dyes was studied, and it was found that in the monoazo dyes having small molecular weight and having a linear structure has an extension of over 15 times, whereas in the 3 stereostructured silkworm gut having large molecular weight anthraquinone dyes, have an extension of over 6 times. The rate of dyeing is remarkably slow.

5) The dyeing of India Muga silk yarn by acid dyes was studied and it was found that a high exhaustion rate is observed in the disazo dye, azine dye, and anthraquinone dye, however in the quinoline dye and monoazo dye, the exhaustion rate is low.

6) In the dyeing of India Muga silk yarn by acid dyes, generally, a high exhaustion is shown and equilibrium is reached when dyed at dye bath pH 3~4, dyeing temperature over 60°C and dyeing time 15~30 minutes. The falling off of dyeing by desorption is decreased.